

DOCKET NO.: 257502US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Shahram MIHAN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02495

INTERNATIONAL FILING DATE: March 11, 2003

FOR: OLIGOMERIZATION OF OLEFINS COMPRISING AT LEAST THREE CARBON ATOMS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 11 373.4	14 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02495. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10 SEP 2004

REC'D 13 MAY 2003

WIPO PCT



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 11 373.4  
**Anmeldetag:** 14. März 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Oligomerisierung von Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen  
**IPC:** C 07 C, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. März 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Miebingen

Oligomerisierung von Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen.

- 10 Olefinoligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Comonomere für Kunststoffe oder als Vorprodukte für Oxoalkohole, die ihrerseits Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Verfahren zur Oligomerisierung niederer Olefine, die z. B. Steamcrackern entstammen, 15 kommt somit eine zentrale Bedeutung in der Herstellung von Produkten des täglichen Bedarfs zu.

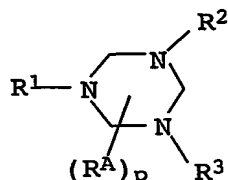
- Die WO 00/58319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung eines Oligomerisierungskatalysators, der aus einer Chromverbindung und einem 1,3,5-Triazacyclohexan sowie einem aktivierten Zusatzstoff erhältlich ist. 20 Gemäß der WO 00/58319 soll es sich bei den Resten an den Stickstoffatomen des Triazacyclohexans vorzugsweise um  $\beta$ -Alkyl-substituiertes Alkyl, beispielsweise 2-Ethylhexyl oder 2-n-Propylheptyl handeln. Bevorzugte Olefine für die Oligomerisierung sind solche 25 mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. In den Ausführungsbeispielen der WO 00/58319 ist die Oligomerisierung von Ethen bzw. von 1-Buten veranschaulicht. In sämtlichen Beispielen, in denen 1-Buten eingesetzt wird, wird ein Katalysator verwendet, in dem die Reste an 30 den Stickstoffatomen des Triazacyclohexans eine  $\beta$ -Alkylverzweigung aufweisen. Gemäß der WO 00/58319 kann man als aktivierenden Zusatzstoff eine Borverbindung und ein Aluminiumalkyl verwenden.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein eingangs genanntes 35 Verfahren anzugeben, das mit hoher Ausbeute zu Olefinoligomeren und vorzugsweise mit hoher Selektivität zu definierten Oligomeren, insbesondere Trimeren, führt.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur 40 Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus

- a) wenigstens einer Chromquelle, 45  
b) wenigstens einem Liganden der Formel I

2



(I)

worin  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig für  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkyl stehen, das keine  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Verzweigung aufweist,

$R^A$  für eine über ein Siliziumatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene organische Gruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und

p für 0 bis 6 steht, vorzugsweise 0 bis 3 und

c) wenigstens einem eine Borverbindung umfassenden Aktivator, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5 beträgt.

- 20 Die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  stehen unabhängig für  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkyl, das keine  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Verzweigung aufweist; sie können jedoch an einer vom Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, weiter entfernten Position eine Verzweigung aufweisen. Vorzugsweise stehen  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig für lineares  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkyl, vorzugsweise lineares  $C_4$ - $C_{18}$ -Alkyl, wie n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

$R^A$  steht beispielsweise für  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl;  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl;  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, wie

- 30 Phenyl, Methylphenyl oder Naphthyl; oder  $C_7$ - $C_{15}$ -Arylalkyl, wie Benzyl. Als über ein Siliziumatom gebundene Reste  $R^A$  kommen z. B. Trialkylsilylgruppen, wie Trimethylsilyl, in Betracht. Wenn p für 3 steht, sind die Reste  $R^A$  vorzugsweise symmetrisch angeordnet, d. h. jedes Kohlenstoffatom im Triazacyclohexanring trägt einen Rest
- 35  $R^A$ .

Bevorzugte Liganden der Formel I sind 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-hexyl-1,3,5-triazacyclohexan und 1,3,5-Tri-n-butyl-1,3,5-triazacyclohexan.

- Die Liganden der Formel I, in denen p für 0 steht und die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  gleich sind, lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, insbesondere durch Umsetzung primärer Amine mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind Liganden der Formel I, die an den Kohlenstoffatomen des Triazacyclohexanrings Reste  $R^A$  tragen, aus primären Aminen und entsprechenden Aldehyden und/oder

Ketonen erhältlich. Bezüglich geeigneter Herstellungsverfahren wird auf die WO 00/58319 und die darin zitierte Literatur verwiesen. Die beschriebenen Verfahren können analog zur Herstellung der Liganden der Formel I herangezogen werden.

5

Als Chromquelle eignen sich Chrom(II)- und/oder vorzugsweise Chrom(III)-Verbindungen. Geeignete Chrom(III)-Verbindungen sind insbesondere solche der Formel  $\text{CrX}_3$ , worin X für ein abstrahierbares Gegenion steht, insbesondere Halogen, wie Fluor, Brom, Iod und insbesondere Chlor, Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Carboxylat, wie Acetat, Butyrat, Neopentanoat, Laurat, Stearat oder 2-Ethylhexanoat.  $\text{CrCl}_3$  hat sich besonders bewährt.

15 Als Chromquelle eignen sich auch Verbindungen der Formel  $\text{CrX}_3\text{L}_3$ , worin X die oben angegebenen Bedeutung hat und L für einen neutralen Komplexliganden steht, z. B. Etherkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Tetrahydrofuran})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{Dioxan})_3$ , Esterkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{n-Butylacetat})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{Ethylacetat})_3$ , Alkoholkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{i-Propanol})_3$ ,  
20  $\text{CrCl}_3(\text{2-Ethylhexanol})_3$ , Aminkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Pyridin})_3$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{i-Propylamin})_3$  oder Nitrilkomplexe wie  $\text{CrCl}_3(\text{Acetonitril})_3$ .

Aus der Chromquelle und dem Liganden der Formel I kann nach an sich bekannten Methoden (vgl. etwa W. A. Herrmann, A. Salzer:

25 "Synthetic Methods of Organometallic and Anorganic Chemistry", Vol. 1, Thieme-Verlag Stuttgart, 1996) ein Chromkomplex hergestellt werden, der isoliert und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Alternativ bringt man die Chromquelle und den Liganden der Formel I in situ im Reaktionsmedium in Kontakt. Der  
30 Ligand der Formel I wird in der Regel in wenigstens äquimolarer Menge, bezogen auf die Chromquelle (gerechnet als Chromatome), eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Aktivator verwendet, der wenigstens eine Borverbindung umfasst. Die Borverbindung wird in einer Menge eingesetzt, dass das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5, vorzugsweise 10 bis 100, beträgt. Geeignete Borverbindungen sind beispielsweise solche der Formel  $\text{BZ}_3$  und/oder  $\text{Kat}^{\oplus}\text{BZ}_4^{\ominus}$ , worin Z für einen elektronenziehenden Rest, vorzugsweise  
40 einen Phenylrest, der gegebenenfalls zwei bis fünf unter Fluoratomen, Trifluormethyl und Pentafluorethyl ausgewählte Substituenten trägt, und  $\text{Kat}^{\oplus}$  für ein Kation, vorzugsweise ein tertiäres oder quaternäres Ammoniumkation oder ein Triarylcarboniumion, steht. Bevorzugte Reste Z sind Pentafluorphenyl und 3,5-Bisperfluormethyl-phenyl. Geeignete Kationen  $\text{Kat}^{\oplus}$  sind z. B. Tritylium,  
45 Tri-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkyl)ammonium, Tetra-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkyl)ammonium,

## 4

Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)anilinium, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)benzylammonium und dergleichen.

Bevorzugte Borverbindungen sind unter Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bis-perfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bis-perfluormethyl)-phenylborat und Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat ausgewählt. Davon sind Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und insbesondere Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat besonders bevorzugt.

Neben der Borverbindung enthält der Aktivator in der Regel eine Metallverbindung mit wenigstens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung, die für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung kollektiv als "Metallalkylverbindungen" bezeichnet werden. Repräsentative Metallalkylverbindungen sind Alkylaluminiumverbindungen, Alkylmagnesiumverbindungen, Alkylzinkverbindungen und/oder Alkyllithiumverbindungen. Davon sind Alkylaluminiumverbindungen bevorzugt. Sie können die Formeln AlR<sub>3</sub>, AlR<sub>2</sub>Hal, AlRHal<sub>2</sub>, AlR<sub>2</sub>OR', AlRHalOR' oder Al<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Hal<sub>3</sub> aufweisen, worin R und R' unabhängig für Methyl, Ethyl oder eine geradkettige oder verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe stehen und R' auch für Aryl, wie Phenyl, stehen kann und Hal für ein Halogenatom, wie Fluor, Brom, Iod oder insbesondere Chlor steht. Repräsentative Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumphenoxid und Ethylaluminiummethoxyfluorid.

In bevorzugten Ausführungsformen umfasst der Aktivator ein Aluminiumtrialkyl, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium oder Tri-iso-butylaluminium, und ein Alkylaluminiumhalogenid, wie Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid oder Diethylaluminiumbromid. Das molare Verhältnis von Trialkylaluminium und Alkylaluminiumhalogenid beträgt vorzugsweise 1 bis 50:1, insbesondere 3 bis 20:1.

40

Das molare Verhältnis von Chromquelle und Metallalkylverbindung, insbesondere Alkylaluminiumverbindung, beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:200, vorzugsweise 1:5 bis 1:100.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z. B. aliphatische gesättigte Kohlen-

## 5

wasserstoffe, wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Dekalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlorethan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Mesitylen oder Tetralin.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung, von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens 3 bis vorzugsweise 10 Kohlenstoffatomen, wie 1-Propen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Decen. Als Olefin eignet sich insbesondere 1-Buten, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen Isomeren, wie sie etwa im Raffinat II vorliegen.

Wegen der Hydrolyseneigung der als Aktivatoren eingesetzten Metallalkylverbindungen wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 und insbesondere 25 bis 110 °C durchgeführt. Sie erfolgt in der Regel bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 120 bar.

Nach beendeter Umsetzung wird das Katalysatorsystem in der Regel deaktiviert. Als Desaktivator eignet sich beispielsweise Wasser, das gegebenenfalls angesäuert ist oder niedere Alkohole. Die Produkte der Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial kann zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

## Beispiele

40

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen 1 l-Vierhalskolben wurde unter Argon die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge [(1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] (Beispiele 1 - 3) bzw.

[(1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] (Beispiel 4, entspricht Beispiel 21 der WO 00/58319) in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Man gab die in der Tabelle angegebene Menge

## 6

Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat (DMAB) hinzu, erhitzte die Reaktionsmischung auf 70 °C, kühlte auf 40 °C ab und fügte die angegebenen Mengen Triisobutylaluminium (TIBAL) und Diethylaluminiumchlorid (DEAC) hinzu.

5

Durch die erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurde 1-Buten geleitet. Die Temperatur wurde bei 40 °C gehalten. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 Minuten nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute an Dodecen wurde gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt.

15

Tabelle

Bsp.	Kat [μmol]	DMAB*	TIBAL**	DEAC**	Aktivität kgC <sub>12</sub> /mol <sub>Cr</sub> /h
1	39,4	10	50	5	283
2	38,5	10	50	-	175
3***	40,6	2	50	-	130
4***	38,1	10	50	-	67

- \* Molverhältnis B:Cr  
25 \*\* Molverhältnis Al:Cr  
\*\*\* Vergleichsbeispiele

30 119/sg/sk

35

40

45

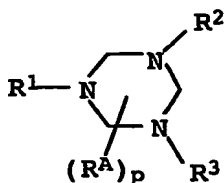


## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens drei Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus

a) wenigstens einer Chromquelle,

b) wenigstens einem Liganden der Formel I



(I)

worin  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig für  $C_4$ - $C_{30}$ -Alkyl stehen, das keine  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Verzweigung aufweist,

$R^A$  für eine über ein Siliziumatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene organische Gruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und

p für 0 bis 6 steht, und

c) wenigstens einem eine Borverbindung umfassenden Aktivator, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Aktivator zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Aktivator ein Aluminiumtrialkyl und ein Alkylaluminiumhalogenid umfasst.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als Ligand 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan verwendet.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Borverbindung die Formel  $BZ_3$  und/oder  $Kat^+ BZ_4^-$  aufweist, worin Z für einen elektronenziehenden Rest und  $Kat^+$  für ein Kation steht.

## 2

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Borverbindung unter  
Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakispen-  
tafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakispen-  
tafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bis-  
5 methyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bis-  
perfluormethyl)-phenylborat und Tritylium-tetrakispen-  
tafluorphenylborat ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
10 als Olefin 1-Buten einsetzt.

119/sg/sk

15

20

25

30

35

40

45

## Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, bei dem man das Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus einer Chromquelle, einem 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexan, worin der Alkylrest keine  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Verzweigung aufweist, und wenigstens einem eine Borverbindung umfassenden Aktivator, wobei das molare Verhältnis B:Cr mindestens 5 beträgt. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Trimeren des  $\alpha$ -Olefins mit hoher Ausbeute und Selektivität.

15

20

25

30

35

40

45

# Phoenix Rescan Request

EPO - Munich  
19

10. April 2003

Date of Request : .....

Reason of Request : *retrieve original* .....

Name of XBS Officer : *BT* .....

Document Details - PRI07-27-03-2003

General	Status	Location	Publication	Storage
Information about paper and GDR storage				
EXIDocumentID:	E2EP-021476106P1	OfSet:		
Original dossier number:	02701868			
Logical Package:	6	Seq. Number:	1	
Batch number:	M028-03-2003-0106			
CBP number:	28-03-2003-2004			
Box number:	31-03-2003-0810	Location:	MU	
		Room:	M-KT22	

Edit Package Print Package Data Sheet Package history

OK Undo Cancel Help Replace

Comments on Rescan Request : .....

.....

EPO - Munich  
19

Paper to Indexing/Scanning : *11 April 2003* .....

Name of XBS Operator : *BT* .....

BEST AVAILABLE COPY